Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

УДК 66.091:548.55:546.34'882'21'27

Оригинальная статья

АНАЛИЗ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЛЕГИРОВАННОЙ БОРОМ ШИХТЫ НИОБАТА ЛИТИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

С.М. Маслобоева

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального
исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»
184209, Россия, Мурманская область, Апатиты, Академгородок, 26а
sofia_masloboeva@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.750

Аннотация: Проведен анализ известных методов синтеза шихты ниобата лития, легированной бором, которая используется при выращивании монокристаллов высокого оптического качества методом Чохральского. Установлено, что способ гомогенного легирования (шихта получается из прекурсора $Nb_2O_5:B$ и Li_2CO_3) по сравнению с твердофазным (шихта получается из смеси $Li_2CO_3:Nb_2O_5:H_3BO_3$) позволяет выращивать кристаллы $LiNbO_3:B$ с более однородным распределением в них примеси бора, а также в объеме расплава, при этом упрощаются технологические режимы, устанавливаемые при росте кристаллов. В работе впервые рассмотрен жидкофазный метод синтеза шихты, исключаяющий стадию прокаливания гомогенизированной смеси пентаоксида ниобия и карбоната лития. Результаты имеют важное значение при выборе технологии выращивания легированных бором монокристаллов ниобата лития для конкретных областей техники.

Ключевые слова: ниобат лития, синтез шихты, монокристалл, легирование, бор, оптическое качество.

1. Введение и постановка задачи

Кристаллы ниобата лития (НЛ) относятся к важнейшим сегнетоэлектрическим материалам [1-3], спрос на которые весьма значителен как в гражданском секторе экономики, так и в оборонно-промышленном комплексе. Производители приборов и устройств на основе НЛ предъявляют высокие требования к их оптическому качеству. В связи с этим технология производства монокристаллов требует разработки всестороннего подхода, который включает совершенствование и оптимизацию всех стадий получения кристаллов НЛ, начиная с качества исходных продуктов, методов синтеза из них как номинально чистой, так и легированной шихты $LiNbO_3$, совершенствование ростового и отжигового оборудования и отработку режимов их работы. Свойства кристаллов НЛ зависят от примесей, как неконтролируемых, так и специально вводимых в кристалл [4-5]. Одним из способов повышения стойкости кристаллов к повреждению оптическим излучением является выращивание монокристаллов из шихты конгруэнтного состава ($R=[Li]/[Nb]=0,946$) с добавкой химически активного неметаллического элемента бора,

обладающего малым ионным радиусом. Изучению этих кристаллов посвящено ряд работ [6-10]. Однако, по-прежнему, остается актуальной задача оценки методов синтеза шихты $LiNbO_3:B$, используемой при получении малодефектных монокристаллов НЛ высокого оптического качества, этому и посвящена данная работа.

2. Результаты и обсуждение

На качество выращенных методом Чохральского кристаллов ниобата лития существенное влияние оказывает способ ввода легирующей добавки в кристалл. В настоящее время для получения легированных бором кристаллов $LiNbO_3$ используется шихта, синтезированная различными методами: твердофазный синтез гранулированной шихты из гомогенизированной смеси $Li_2CO_3:Nb_2O_5:H_3BO_3$; способ гомогенного легирования, основанный на синтезе шихты из прекурсора $Nb_2O_5:B$ и Li_2CO_3 ; жидкофазный способ получения шихты $LiNbO_3:B$.

Метод твердофазного легирования

Исследования [6] показали, что использование для выращивания легированных бором монокристаллов НЛ шихты, синтезированной твердофазной реакцией из Li_2CO_3 , B_2O_3 и Nb_2O_5 , является нецелесообразным, т.к. оксид бора обладает высокой твердостью и гигроскопичностью в измельченном состоянии. Этот факт ведет к невозможности получения хорошо гомогенизированной смеси исходных компонентов перед стадией ее термической обработки, следствием этого является неоднородное распределение легирующей примеси бора в кристалле. В кристаллах наблюдаются полосы роста, трещины в объеме, возрастает число дефектов.

Авторами [6] был предложен синтез шихты $LiNbO_3:B$ из смеси $Li_2CO_3:Nb_2O_5:H_3BO_3$, которую предварительно перемешивали в смесителе «пьяная бочка» в течение 24 ч. Все исходные компоненты смеси соответствовали марке «ос. ч.». При этом Li_2CO_3 и Nb_2O_5 брали в соотношении, равном составу конгруэнтного плавления ниобата лития, а количество H_3BO_3 рассчитывалось на номинально чистый Nb_2O_5 . По данным дифференциально-термического и термогравиметрического анализов было установлено, что температура плавления данной смеси составляет $1254,8^\circ\text{C}$, причем она несколько выше температуры плавления номинально чистого ниобата лития (1253°C). Однако, при этом температура грануляции может быть снижена до $1243,2^\circ\text{C}$. На основании этих данных были определены условия получения шихты $LiNbO_3:B$: нагрев

исходной механической смеси $Li_2CO_3:Nb_2O_5:H_3BO_3$ в печи ПВК-1.4-25 со скоростью $200\text{ град}\cdot\text{ч}^{-1}$ до 1243°C и выдержка при этой температуре 8 ч. Была синтезирована гранулированная монофазная шихта с насыпным весом $\sim 2,8\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и содержанием бора $[B]=0,18\text{ мас.}\%$ при расчетном значении $[B]=0,25\text{ мас.}\%$. Из шихты выращены монокристаллы $LiNbO_3:B$ и отработаны технологические режимы, позволившие снизить дефектность полученных кристаллов. Исследования показали, что содержание бора в кристаллах на уровне $[B]<1\cdot 10^{-4}\text{ мас.}\%$ способствует уменьшению количества дефектов и улучшению оптических свойств ниобата лития. Напротив, при концентрациях $[B]>1\cdot 10^{-4}\text{ мас.}\%$ наблюдается потеря прозрачности, происходит изменение цвета на желто-зеленый и появляются макродефекты в кристаллах, значительно ухудшающие их оптическое качество. Кроме этого затрудняется затравливание кристалла из-за появления вязкой плёнки на поверхности расплава. Следует отметить, что для всех кристаллов $LiNbO_3:B$, полученных данным методом, характерно крайне неоднородное распределение примеси в объеме кристалла, концентрация бора в конусе и торце кристалла может отличаться на порядок. По-видимому, бор оказывает сильное влияние на расплав, изменяя размер и структуру кластеров в расплаве, а это, в свою очередь, приводит уже при следовых концентрациях бора в кристаллах $LiNbO_3:B$ к изменению их структуры и свойств.

Установлено, что для выращивания оптически и структурно однородных кристаллов $LiNbO_3:B$ из шихты, синтезированной твердофазным методом, концентрация бора в расплаве не должна превышать $\sim 0,1\text{ мас.}\%$. При этом концентрация бора в выращенном кристалле составляет $\sim 10^{-5}\text{ мас.}\%$.

Метод гомогенного легирования

Метод гомогенного легирования ниобата лития бором предусматривает на начальном этапе получение прекурсора $Nb_2O_5:B$, в который примесь вводится в количестве, обеспечивающем получение шихты $LiNbO_3:B$ с заданной концентрацией бора. В этом случае бор в виде H_3BO_3 может вводиться двумя способами в соответствии с технологическими схемами, приведенными на рис. 1-2.

По способу 1 (см. рис. 1) борная кислота растворяется в высокочистом Nb -содержащем растворе в расчетном количестве. При этом она может добавляться как в Nb -реэкстракт, образующийся в процессе экстракционного передела исходного сырья [7], так и в ниобиевый фторидный раствор, получаемый путем растворения оксида ниобия Nb_2O_5

(ос. ч.) в Hf (ос. ч.). Проведенные нами исследования показали, что потери бора при получении прекурсора $Nb_2O_5 : B$ значительны. Только на стадиях выделения гидроксида ниобия с фильтратами и промывными водами теряется 74–77% бора за счет образования хорошо растворимого в воде тетрафторобората аммония NH_4BF_4 . Эти результаты были получены исходя из заданных значений концентраций бора в Nb_2O_5 : 0,1, 0,5, 1,00 мас.% B . Последующие потери бора происходили в процессе сушки и прокалки гидроксида ниобия. В результате были получены прекурсоры составов $Nb_2O_5 : B = 1 \cdot 10^{-4} \div 8,4 \cdot 10^{-4}$ мас.%. Концентрация бора в них определялась методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN 9000. Однако установлено, что с увеличением расчетной концентрации бора в Nb_2O_5 в пределах $1,5 \div 5$ мас.% потери его при сушке и прокаливании уменьшаются. Так при заданных концентрациях 1,5, 2, 3 и 5 мас.% B в Nb_2O_5 получены прекурсоры, соответственно, следующих составов, в мас.%: $Nb_2O_5 : [B] = 0,004$, $Nb_2O_5 : [B] = 0,005$, $Nb_2O_5 : [B] = 0,01$, $Nb_2O_5 : [B] = 0,022$. Кристаллы ниобата лития $LiNbO_3 : B$, выращенные из шихты, синтезированной при добавлении борной кислоты в резкстракт из расчета 0,08–0,15 мас.% по отношению к ниобию (в пересчете на пентаоксид) [7] содержали менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас.% B . В этих кристаллах отсутствовали микродефекты, визуализируемые в лазерном луче, что свидетельствовало о высоком оптическом качестве полученных кристаллов.

По способу 2 (см. рис. 2) раствор борной кислоты вводится в высокочистый гидроксид ниобия при соотношении твердого к объему жидкого $T : V_{ж} = 1 : (1-1,5)$, и смесь перемешивается в течение 1–2 ч. Полученная пульпа упаривается до вязкого состояния и сушится при 110–140 °C, а затем прокаливается при 1000 °C в течение 2–3 ч в зависимости от массы образца. Раствор борной кислоты с заданной концентрацией по бору готовится растворением навески кристаллической H_3BO_3 (ос. ч.) в деионизированной воде. Авторы [8] предлагают метод учета потерь бора в виде его летучих соединений при термической обработке легированного бором гидроксида ниобия, получаемого из высокочистых Nb -содержащих растворов разного генезиса. Экспериментальные данные свидетельствуют, что введение бора в $Nb_2O_5 : B$ до ~1 мас.% приводит к образованию оксида ниобия, содержащего следовые количества бора (менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас.% B). В зависимости от применяемого метода анализа [8], исходя из заданных значений содержания бора в Nb_2O_5 (1,4, 2, 3, 5 мас.% B), были получены прекурсоры с концентрациями B , мас.%, соответственно:

Рис. 1. Технологическая схема получения шихты $LiNbO_3:B$ для выращивания легированных бором монокристаллов ниобата лития (способ 1)

Рис. 2. Технологическая схема получения шихты $LiNbO_3:B$ для выращивания легированных бором монокристаллов ниобата лития (способ 2)

Таким образом, можно отметить, что по двум предлагаемым способам гомогенного легирования суммарные потери бора при получении $Nb_2O_5:B$ из расчета ≤ 1 мас.% B в прекурсор примерно одинаковые. Однако они значительно меньше по способу 2 при введении > 1 мас.% B .

Установлено, что независимо от генезиса исходных прекурсоров в процессе синтеза шихты $LiNbO_3:B$ из $Nb_2O_5:B$ и Li_2CO_3 практически не происходит потерь бора в виде его летучих соединений. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в пределах изученных концентраций бор, по-видимому, уже определенным образом входит в структуру оксида ниобия, а присутствие лития стабилизирует его положение в структуре $LiNbO_3$.

На основе прекурсора $Nb_2O_5 : [B] = 4,2 \cdot 10^{-3}$ мас. % синтезирована однофазная шихта конгруэнтного состава $LiNbO_3 : B = 3,4 \cdot 10^{-3}$ мас. % с насыпным весом $2,9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [9], из которой выращен монокристалл ниобата лития. Из результатов масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой следовало, что концентрация бора в пластинах, срезанных с конусной и торцевой частей кристалла, соответствовала $8 \cdot 10^{-5}$ и $9 \cdot 10^{-5}$ мас. % B . Изучение оптического качества кристалла по количеству центров рассеяния, пьезоакустическим методом показали его высокую степень структурной и оптической однородности, монокристаллической. Плотность микродефектов в объеме кристалла составила $5,41 \text{ см}^{-3}$, среднее значение компоненты пьезомодуля $d_{333} = 9,35 \times 10^{-12} \text{ Кл} \cdot \text{Н}^{-1}$. В ходе исследований установлено, что использование шихты $LiNbO_3 : B$, синтезированной методом гомогенного легирования, в отличие от шихты, полученной твердофазным методом [6], способствовало более однородному распределению примеси в объеме расплава, а низкая концентрация бора в шихте позволила существенным образом увеличить скорость роста кристалла и, следовательно, снизить время ростового цикла при выращивании кристалла.

Жидкофазный метод

Предлагаемый способ легирования бором шихты $LiNbO_3$ впервые рассматривается в данном разделе статьи. На рис. 3 представлена технологическая схема синтеза $LiNbO_3 : B$. Жидкофазный способ заключается в том, что в высокочистый подсушенный при 90°C до влажности 60–70 % гидроксид ниобия при соотношении $T : V_{\text{ж}} = 1 : 2$ вводятся растворы борной кислоты и азотнокислого лития в концентрациях, соответствующих их заданному содержанию в шихте ниобата лития. После перемешивания смеси в течение 3 ч образовавшуюся пульпу упаривают до вязкого состояния, сушат при 140°C и прокаливают в течение 4–5 ч в температурной области предплавления $1240\text{--}1250^\circ\text{C}$. Для синтеза шихты концентрация Li рассчитывается, исходя из мольного отношения $[Li]/[Nb] = 0,946$, что соответствует составу конгруэнтного плавления $LiNbO_3$. Данным способом получена монофазная шихта состава, в мас. %: $LiNbO_3 : [B] = 0,002$, $LiNbO_3 : [B] = 0,1$ и $LiNbO_3 : [B] = 0,49$ при расчетных концентрациях бора 0,1, 1,0 и 1,5 мас. %, соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют, что с увеличением вводимого количества бора в гидроксид ниобия происходит уменьшение его потерь на стадиях упаривания, сушки и прокалики (см. рис. 3).

Установлено, что после термической обработки литий, бор, ниобий содержащей пульпы синтезируется монофазная шихта $LiNbO_3:B$. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре ДРОН-2 со скоростью движения счетчика $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Данные гравиметрического (определение Nb) и атомно-эмиссионного (определение Li) анализов показали, что содержание ниобия в различных образцах легированной шихты $LiNbO_3:B$ составляет 61,3–61,8 мас.%, лития – 4,38–4,4 мас.%, что соответствует заданному мольному отношению $[Li]/[Nb]$.

Рис. 3. Технологическая схема получения шихты $LiNbO_3:B$ для выращивания легированных бором монокристаллов ниобата лития.

Нами проведены исследования распределения легирующей примеси бора в шихте $LiNbO_3:B$ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией на приборе ELAN-9000 DRC-e Perkin Elmer, США. Фиксировали величину относительного стандартного

отклонения интенсивности аналитического сигнала S_r при регистрации ионного тока в режиме «скачков по пикам» масс-спектра: три скачка на пике, три сканирования, три реплики. Статистическая обработка результатов измерений аналитических сигналов B свидетельствует, что среднеквадратичное отклонение S_r для шихты $LiNbO_3:B$ составляет 6–7%. Полученные значения не превышают погрешности данного метода анализа (до 10%) и подтверждает химическую однородность исследуемых образцов шихты $LiNbO_3$ по макропримеси (бору), что является важным при выращивании из нее монокристаллов.

В настоящее время жидкофазным методом нами получена шихта $LiNbO_3:[B]=0,002$ мас.% с насыпным весом $2,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, из которой будет осуществлен рост кристаллов методом Чохральского и проведено изучение их свойств.

3. Заключение

Анализ известных способов синтеза монофазной допированной бором шихты ниобата лития свидетельствует, что структурно и оптически однородные кристаллы $LiNbO_3:B$ могут быть выращены с использованием всех рассмотренных методов. Однако гомогенное легирование наиболее предпочтительно, особенно если участок по выращиванию монокристаллов организовывать на производствах, перерабатывающих редкометальное сырье (лопарит, колумбит, плюмбомикролит и др.). При этом высокочистые Nb -содержащие растворы могут быть использованы для получения шихты $LiNbO_3:B$ как гомогенным, так и жидкофазным методом. Тем самым можно достичь более высоких технико-экономических показателей по сравнению с твердофазным синтезом.

Библиографический список:

1. **Lines, M.E.** Principles and applications of ferroelectrics and related materials / M.E. Lines, A.M. Glass. – Oxford: Clarendon Press, 1977. – 680 p. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
2. **Кузьминов, Ю.С.** Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития / Ю.С. Кузьминов. – М.: Наука, 1987. – 264 с.
3. **Кузьминов, Ю.С.** Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики / Ю.С. Кузьминов; под ред. В. В. Осико. – М.: Наука, 1975. – 223 с.
4. **Volk, T.** Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching / T. Volk, M. Wohlecke. – Berlin: Springer, 2008. – 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
5. **Сидоров, Н.В.** Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н.В. Сидоров, Т.Р. Волк, Б.Н. Маврин, В.Т. Калинин. – М.: Наука, 2003. – 255 с.
6. **Палатников, М.Н.** Получение и свойства кристаллов ниобата лития, выращенных из расплавов конгруэнтного состава, легированных бором / М.Н. Палатников, И.В. Бирюкова, О.В. Макарова и др. // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2015. – № 5 (31). – С. 434-438.
7. **Палатников, М.Н.** Технология управляемого синтеза монокристаллических и керамических материалов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов / М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, В.Т. Калинин. // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 54-60.

8. **Маслобоева, С.М.** Синтез и исследование фазового состава твердых прекурсоров $Nb_2O_5\langle B \rangle$ и шихты $LiNbO_3\langle B \rangle$ / С.М. Маслобоева, Г.И. Кадырова, Л.Г. Арутюнян // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 4. – С. 443-440. DOI: 10.7868/S0044457X16040140.
9. **Маслобоева, С.М.** Получение и исследование монокристалла ниобата лития, легированного бором / С.М. Маслобоева, И.Н. Ефремов, И.В. Бирюкова, М.Н. Палатников // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 11. – С. 1208-1214. DOI: 10.31857/S0002337X2011007X.
10. **Титов, Р.А.** Особенности структуры и оптические свойства номинально чистых кристаллов $LiNbO_3$, выращенных из шихты, содержащей B_2O_3 / Р.А. Титов, В.М. Воскресенский, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 64-71. DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50274.151-20.

References:

1. Lines M.E., Glass A.M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford, Clarendon Press., 1977, 680 p. DOI:10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
2. Kuz'minov Yu.S. *Elektroopticheskij i nelinejnoopticheskij kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear-optical crystal of lithium niobate]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 264 p. (In Russian).
3. Kuz'minov Yu.S. *Niobat i tantalat litiya – materialy dlya nelinejnoy optiki* [Lithium niobate and tantalate – materials for nonlinear optics], ed. by V.V. Osiko. Moscow, Nauka Publ., 1975, 223 p. (In Russian).
4. Volk T., Wohlecke M. *Lithium niobate. Defects, photorefractive and ferroelectric switching*. Berlin, Springer, 2008, 250 p. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0.
5. Sidorov N.V., Volk T.P., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiya: defekty, fotorefraktsiya, kolebatel'nyi spektr, polyaritony* [Lithium niobate: defects, photorefractive, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 255 p. (In Russian).
6. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Makarova O.V. et al. Poluchenie i svoystva kristallov niobata litiya, vyrashchennykh iz rasplavov kongruentnogo sostava, legirovannykh borom [Preparation and properties of lithium niobate crystals grown from melts of congruent composition doped with boron], *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and Materials Science], 2015, no. 5 (31). pp. 434-438. (In Russian).
7. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kalinnikov V.T. Tekhnologiya upravlyаемого sinteza monokristallicheskich i keramicheskikh materialov na osnove niobato-tantalatov shchelochnykh metallov [Technology of controlled synthesis of monocrystalline and ceramic materials based on niobates-tantalates of alkali metals], *Tsvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2000, no. 10, pp. 54-60. (In Russian).
8. Masloboeva S.M., Kadyrova G.I., Arutyunyan L.G. Synthesis of $Nb_2O_5\langle B \rangle$ solid precursors and $LiNbO_3\langle B \rangle$ crystals and their phase compositions, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 61, issue 4, pp. 412-419. DOI: 10.1134/S0036023616040148.
9. Masloboeva S.M., Efremov I.N., Biryukova I.V., Palatnikov M.N. Growth and characterization of a boron-doped lithium niobate single crystal, *Inorganic Materials*, 2020, vol. 56, no. 11, pp. 1147-1152. DOI: 10.1134/S0020168520110072.
10. Titov R.A., Voskresenskiy V.M., Sidorov N.V., Teplyakova N.A., Palatnikov M.N. Structural features and optical properties of nominally pure $LiNbO_3$ crystals grown from a charge containing B_2O_3 , *Technical Physics*, 2021, vol. 66, issue 1, pp. 59-66. (In Russian). DOI: 10.1134/S1063784221010217.

Original paper

ANALYSIS OF METHODS FOR SYNTHESIS OF A BORON-DOPED LITHIUM NIOBATE CHARGE USED FOR GROWING SINGLE CRYSTALS

S.M. Masloboeva

*Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of
the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.750

Abstract: Known methods of a boron doped lithium niobate charge synthesis were analyzed. Such a charge is applied for the growth by Czochralski of single crystals with high optical quality. Homogeneous doping (the charge is obtained from precursor $Nb_2O_5 : B$ and Li_2CO_3) was compared

with solid phase doping (the charge is obtained from the mixture $Li_2CO_3:Nb_2O_5:H_3BO_3$). Homogeneous doping was determined to help produce $LiNbO_3:B$ crystals with a more uniform distribution of a boron dopant, boron distributes more uniform in the melt volume; technological regimes established during crystal growth become easier. For the first time the paper considers liquid-phase charge synthesis method; the method excludes the stage of annealing of homogenized mixture of niobium pentoxide and lithium carbonate. Results are crucial for the choice of technology at growing of boron doped lithium niobate crystals for exact areas of technics.

Keywords: lithium niobate, charge synthesis, single crystal, doping, boron, optical quality.

Маслобоева Софья Михайловна – к.т.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

Sofia M. Masloboeva – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Materials of Electronic Engineering Laboratory, I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences»

Поступила в редакцию/received: 24.08.2021; после рецензирования/revised: 23.09.2021; принята/accepted 28.09.2021.